

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

27. 4. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 4 月 2 8 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 2 3 0 6 3
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 2 3 0 6 3]

出 願 人
Applicant(s): 住友金属鉱山株式会社

REC'D 01 JUL 2004

WI. O

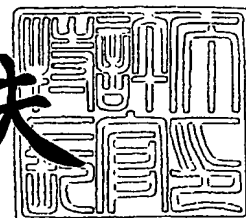
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 6 月 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 03SMM166

【提出日】 平成15年 4月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09D 5/24
H01B 5/14

【発明の名称】 銀微粒子コロイド分散濃縮液及びその製造方法

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市川市中国分3丁目18番5号 住友金属鉱山株式会社 市川研究所内

【氏名】 加藤 賢二

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市川市中国分3丁目18番5号 住友金属鉱山株式会社 市川研究所内

【氏名】 行延 雅也

【特許出願人】

【識別番号】 000183303

【氏名又は名称】 住友金属鉱山株式会社

【代表者】 福島 孝一

【代理人】

【識別番号】 100083910

【弁理士】

【氏名又は名称】 山本 正緒

【電話番号】 03-5440-2736

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 039033

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9718839

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 銀微粒子コロイド分散濃縮液及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 硫酸鉄 (II) 水溶液とクエン酸ナトリウム水溶液の混合液に、硝酸銀水溶液を反応させて銀微粒子凝集体を生成させる反応工程と、得られた銀微粒子凝集体を濾過して銀微粒子凝集体のケーキを得る濾過工程と、このケーキに純水を加えて純水中に銀微粒子が分散した銀微粒子コロイド分散液を得る分散工程と、この銀微粒子コロイド分散液を濃縮・洗浄する濃縮・洗浄工程とを備えることを特徴とする銀微粒子コロイド分散濃縮液の製造方法。

【請求項 2】 前記銀微粒子コロイド分散濃縮液から銀微粒子を除去した溶媒部分の電気伝導度を $200\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下とすることを特徴とする、請求項 1 に記載の銀微粒子コロイド分散濃縮液の製造方法。

【請求項 3】 前記銀微粒子コロイド分散濃縮液中の銀微粒子の平均粒径が $1\sim 30\ \text{nm}$ であることを特徴とする、請求項 1 に記載の銀微粒子コロイド分散濃縮液の製造方法。

【請求項 4】 前記銀微粒子コロイド分散濃縮液中の銀微粒子の濃度が $10\sim 70$ 重量%であることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれか記載の銀微粒子コロイド分散濃縮液の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれかの方法により製造された銀微粒子コロイド分散濃縮液。

【請求項 6】 水を溶媒とし、銀微粒子が $10\sim 70$ 重量%の濃度で分散しており、分散剤を含まず、銀微粒子を除去した溶媒部分の電気伝導度が $200\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であることを特徴とする銀微粒子コロイド分散濃縮液。

【請求項 7】 前記銀微粒子の平均粒径が $1\sim 30\ \text{nm}$ であることを特徴とする、請求項 6 に記載の銀微粒子コロイド分散濃縮液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、基板上に形成する銀導電層や抗菌コーティングなどを、スクリーン

印刷などの印刷法により簡単に形成するために用いる銀微粒子コロイド分散濃縮液、及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来の銀微粒子コロイド分散液は、銀などの貴金属微粒子を10重量%までの低濃度で溶媒中に分散させたものであり、コンピュータディスプレイなどの漏洩電磁波防止に用いられる透明導電層形成用塗布液（特開平11-329071号公報及び特開2000-268639号公報参照）や、抗菌コーティング形成用塗布液（特開平4-321628号公報参照）などとして用いられている。

【0003】

例えば、コンピュータディスプレイなどの漏洩電磁波防止の用途では、上記透明導電層形成用塗布液を陰極線管（CRT）の前面ガラス（前面板）にスピコート法などにより塗布し、乾燥した後、200℃程度の温度で焼成して、透明導電層を形成している。

【0004】

しかし、最近では、用途に応じて更に簡単に銀導電層などを形成するため、高濃度の銀微粒子コロイド分散ペーストを用いて、スクリーン印刷などの印刷法により印刷・塗布し、200℃程度の温度で焼成する方法も提案されている（特開2002-334618号公報参照）。

【0005】

ただし、この用途で用いられる銀微粒子コロイド分散ペーストは、銀を減圧下のガス中で蒸発・凝縮させ、分散剤を含んだ溶剤中に回収するガス中蒸発法を用いて製造されていた。そのため、非常に生産性が悪く、従って得られる銀微粒子コロイド分散ペーストも非常に高価であった。更に、上記銀微粒子コロイド分散ペーストには、分散安定性を高めるため、銀微粒子の表面に強く結合する分散剤などが含まれているため、印刷・乾燥した後に高温加熱処理して分解除去する必要がある、好ましいとは言えなかった。

【0006】

【特許文献1】

特開平 11-329071 号公報

【特許文献 2】

特開 2000-268639 号公報

【特許文献 3】

特開平 4-321628 号公報

【特許文献 4】

特開 2002-334618 号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような従来の事情に鑑みてなされたものであり、従来の銀微粒子コロイド分散ペーストの製造方法に比べ、簡単で且つ生産性に優れた銀微粒子コロイド分散濃縮液の製造方法を提供すること、並びにその方法によって製造され、極めて安価で、分散安定性に優れ、印刷又は塗布後の加熱処理温度が低い場合でも高い導電性が得られる、銀微粒子コロイド分散濃縮液を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するため、本発明が提供する銀微粒子コロイド分散濃縮液の製造方法において、その請求項 1 に係る発明は、硫酸鉄 (II) 水溶液とクエン酸ナトリウム水溶液の混合液に、硝酸銀水溶液を反応させて銀微粒子凝集体を生成させる反応工程と、得られた銀微粒子凝集体を濾過して銀微粒子凝集体のケーキを得る濾過工程と、このケーキに純水を加えて純水中に銀微粒子が分散した銀微粒子コロイド分散液を得る分散工程と、この銀微粒子コロイド分散液を濃縮・洗浄する濃縮・洗浄工程とを備えることを特徴とする。

【0009】

請求項 2 に係る発明は、請求項 1 に記載の銀微粒子コロイド分散濃縮液の製造方法において、前記銀微粒子コロイド分散濃縮液から銀微粒子を除去した溶媒部分の電気伝導度を $200\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下とすることを特徴とする。

【0010】

請求項 3 に係る発明は、請求項 1 又は 2 に記載の銀微粒子コロイド分散濃縮液の製造方法において、前記銀微粒子コロイド分散濃縮液中の銀微粒子の平均粒径が 1 ～ 30 nm であることを特徴とするものである。

【0011】

請求項 4 に係わる発明は、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の銀微粒子コロイド分散濃縮液の製造方法において、前記銀微粒子コロイド分散濃縮液中の銀微粒子の濃度が 10 ～ 70 重量%であることを特徴とする。

【0012】

本発明は、また、請求項 5 に係わる発明として、請求項 1 ～ 4 のいずれかの方法により製造された銀微粒子コロイド分散濃縮液を提供するものである。

【0013】

更に、本発明が提供する銀微粒子コロイド分散濃縮液において、請求項 6 に係わる発明は、水を溶媒とし、銀微粒子が 10 ～ 70 重量%の濃度で分散しており、分散剤を含まず、銀微粒子を除去した溶媒部分の電気伝導度が $200 \mu S/cm$ 以下であることを特徴とする。

【0014】

請求項 7 に係わる発明は、請求項 6 に記載の銀微粒子コロイド分散濃縮液において、前記銀微粒子の平均粒径が 1 ～ 30 nm であることを特徴とするものである。

【0015】

【発明の実施の形態】

銀微粒子コロイド分散液の製造方法としては、幾つかの方法が既に知られているが、その中でも Carey-Lea 法 [Am. J. Sci., 37、47 (1889)、Am. J. Sci., 38 (1889) 参照] は、銀微粒子の粒径が小さく、比較的高濃度なコロイド分散液が容易に得られる利点があるため、広く一般に用いられている。

【0016】

この Carey-Lea 法によれば、硫酸鉄 (II) 水溶液とクエン酸ナトリウム水溶液の混合液に、硝酸銀水溶液を混合して反応させ、得られた銀微粒子凝集

体を濾過・洗浄した後、得られた銀微粒子凝集体のケーキに純水を加えることにより、銀微粒子コロイド分散液を得ることができる。この Carey-Lea 法で得られる銀微粒子コロイド分散液の銀微粒子濃度は、0.1～10 重量%であって、10 重量%を超えると凝集しやすくなる。

【0017】

尚、上記硫酸鉄 (II) 水溶液とクエン酸ナトリウム水溶液の混合液に、硝酸銀水溶液を混合する場合には、いずれか片方の水溶液が入った容器に他方の水溶液を一気に加える方法が採られている。しかし、このような混合方法では、生産性・生産効率が悪いばかりでなく、液同士の混合並びに反応が不均一になりやすく、得られる銀微粒子の粒径が不均一になるなどの欠点がある。これらの欠点をなくするためには、硫酸鉄 (II) 水溶液とクエン酸ナトリウム水溶液の混合液に硝酸銀水溶液を混合する際に、スタティックミキサー（機械的可動部分が存在しない混合装置）を用いて、混合・反応状態を一定に保ちながら連続的に銀微粒子を生成させる方法が望ましい。

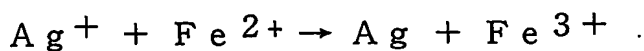
【0018】

ただし、本発明で用いる銀微粒子コロイド分散液は、このような硫酸鉄 (II) 水溶液とクエン酸ナトリウム水溶液の混合液に、硝酸銀水溶液を混合する際の混合・反応形態にかかわらず、上記 Carey-Lea 法の反応で得られるものであれば問題なく用いることが可能である。

【0019】

前述の Carey-Lea 法における銀微粒子の生成反応は、下記化学式 1 のように表される；

【化 1】



【0020】

上記の反応により生成した銀微粒子は、共存するクエン酸イオンの保護作用を受けると同時に、高濃度の鉄イオン、ナトリウムイオンなどにより急速に凝集するため、クエン酸イオンで保護された銀微粒子の凝集体を形成する。これら一連の反応は、硫酸鉄 (II) 水溶液とクエン酸ナトリウム水溶液の混合液に硝酸銀水

溶液を混合した後1～2秒以内に起きるため、得られる銀微粒子の粒径などの特性は両水溶液の混合状態に依存する。

【0021】

通常のC a r e y－L e a法を用いた場合、一般的に粒径5～15 nm程度の銀微粒子が一度の処理で得られるが、前述のスタティックミキサーを用いて混合する方法では、例えば粒径2～7 nm、あるいは10～15 nmという具合に、粒径の制御をしながらの連続製造が可能となる。即ち、混合する水溶液の液温や流量（流入速度）、スタティックミキサーの構造などを適切に設定することで、銀微粒子の粒径を制御することが可能である。例えば、液温を上げると粒径は大きくなり、流量を上げると粒径は小さくなる傾向にある。また、スタティックミキサーの構造についても、従来型のねじり羽根を交互に配置したタイプに替えると、粒径は大きくなる。

【0022】

本発明の銀微粒子コロイド分散濃縮液を用いて印刷法により銀導電膜を得るためには、銀微粒子の平均粒径が1～30 nmであることが好ましい。平均粒径が1 nm未満では、その銀微粒子の製造が困難であると同時に、銀微粒子コロイド分散濃縮液の分散安定性も低下する。逆に平均粒径が30 nmを超えると、銀微粒子コロイド分散濃縮液の印刷及び乾燥後の加熱処理において銀微粒子同士の焼結が進み難くなり、低抵抗の導電膜を得ることが難しい。尚、ここで言う粒径とは、透過電子顕微鏡（TEM）で観察される銀微粒子の粒径である。

【0023】

上記の反応工程で生成した銀微粒子凝集体は、次の濾過工程で濾別され、銀微粒子凝集体のケーキが得られる。銀微粒子凝集体ケーキの濾過には、メンブレンフィルター濾過、遠心分離、フィルタープレスなどの常用の方法を用いることができる。また、この濾過工程においては、銀微粒子が洗い出されない程度の少量の純水でケーキの洗浄を行うことも可能である。

【0024】

次に、分散工程において、銀微粒子凝集体のケーキに純水を加えることによって、液中の鉄イオンとナトリウムの濃度が大幅に低下するため、凝集要因がなく

なり、クエン酸イオンで保護された銀微粒子は液中に再分散して、銀微粒子コロイド分散液が得られる。このようなコロイドの製造方法は、一般的に“洗い出し法”と呼ばれている。

【0025】

以上のようにして得られた銀微粒子コロイド分散液（銀微粒子濃度：0.1～10重量％）は、濃縮・洗浄工程にて濃縮及び洗浄することにより、水の溶媒中に銀微粒子が高濃度に分散した銀微粒子コロイド分散濃縮液とすることができる。銀微粒子コロイド分散液の濃縮処理は、減圧エバポレーター、限外濾過などの常用の方法で行うことができる。また、洗浄処理は、透析、電気透析、イオン交換、限外濾過などの方法を用いて行うことができる。中でも限外濾過法は、濃縮処理と洗浄処理を同時に行うことが可能となるため、好ましい方法である。

【0026】

この濃縮・洗浄処理により、得られる銀微粒子コロイド分散濃縮液中の銀微粒子の濃度は10～70重量％とすることが好ましく、15～60重量％の範囲が更に好ましい。銀微粒子の濃度は、10重量％未満では一回の印刷で十分な厚さの膜を得ることが困難であり、特に15重量％以上とすることで優れた低抵抗の銀導電膜を印刷法で安定して形成することができる。逆に濃度が70重量％を超えると、銀微粒子コロイド分散濃縮液における銀微粒子の分散安定性が悪化し、凝集しやすくなるため好ましくない。

【0027】

また、銀微粒子コロイド分散濃縮液においては、洗浄処理により溶媒中の電解質濃度が低下するため、銀微粒子の分散安定性が向上する。これは、電解質濃度が高い場合には一般にコロイドは電解質で凝集してしまうが、電解質濃度が低いと凝集が妨げられるからである。銀微粒子の分散安定性を実用レベルまで高めるためには、銀微粒子コロイド分散濃縮液から銀微粒子を除去した溶媒部分の電気伝導度が $200\mu\text{S}$ （ジーメンズ）／cm以下となるまで、電解質濃度を低下させることが好ましい。

【0028】

上記した本発明の銀微粒子コロイド分散濃縮液の製造方法では、導電層などの

形成に適した平均粒径 $1 \sim 30 \text{ nm}$ の銀微粒子を印刷法に適用し得る高濃度で含み、分散剤を含まず且つ他の不純物が少なく、分散安定性に優れた銀微粒子コロイド分散濃縮液を簡単に製造することができる。この方法で得られた銀微粒子コロイド分散濃縮液は、分散安定性に優れるだけでなく、各種有機溶剤と自由に混合できるため、そのまま、あるいは有機溶剤で希釈した後、スクリーン印刷などの印刷法により印刷・塗布することができ、抗菌コーティングや導電層の形成に好適に使用できるうえ、印刷・塗布後の加熱処理温度が低い場合でも高い導電性を有する導電膜を実現できる。

【0029】

【実施例】

以下、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、本文中の「%」は「重量%」を示し、また「部」は「重量部」を示している。

【0030】

【実施例1】

23.1%硫酸鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 水溶液 3900 g と 37.5%クエン酸ナトリウム ($\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COONa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 水溶液 4800 g との混合液と、9.1%硝酸銀 (AgNO_3) 水溶液 3300 g とを、それぞれ 870 g/分及び 330 g/分の流量で、スタティックミキサー（シンユー技研製、特開平 11-82919 号公報記載の構造を有するもの）を用いて 10 分間混合し、銀微粒子凝集体を含む反応液を得た。尚、上記混合時における硫酸鉄水溶液とクエン酸ナトリウム水溶液の混合液及び硝酸銀水溶液の液温は、それぞれ 10℃ 及び 5℃ に設定した。

【0031】

上記反応液から銀微粒子凝集体を遠心分離機で濾過し、銀微粒子凝集体のケーキを得た。その後、このケーキに純水を加えて洗い出しを行い、銀微粒子コロイド分散液 (Ag: 0.5%) 30700 g を得た。

【0032】

このようにして得られた銀微粒子コロイド分散液 (Ag: 0.5%) を、限外

濾過により濃縮・洗浄することによって、銀微粒子コロイド分散濃縮液（A g：40%、残部：水）を得た。この銀微粒子コロイド分散濃縮液中の溶媒（水）の電気伝導度は、限外濾過の濾液を測定して得た値で $130\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。また、銀微粒子の粒径は $2\sim 8\text{nm}$ であった。

【0033】

次に、上記銀微粒子コロイド分散濃縮液を、アプリケーター（ギャップ： $5\mu\text{m}$ ）により、室温のガラス基板（厚さ 3mm のソーダライムガラス）上に印刷塗布し、乾燥した後、大気中にて 160°C で20分間加熱処理することによって銀導電膜を得た。この銀導電膜の膜厚は $0.30\mu\text{m}$ であり、表面抵抗値は $0.7\Omega/\square$ であった。

【0034】

尚、上記ガラス基板は、使用前に酸化セリウム系研磨剤で研磨処理し、純水により洗浄し、乾燥して用いた。銀導電膜の表面抵抗は、三菱化学（株）製の表面抵抗計ロレスタAP（MCP-T400）を用い測定した。また、銀微粒子の粒径は、日本電子製の透過電子顕微鏡を用いて測定した。

【0035】

[実施例2]

実施例1で得た銀微粒子コロイド分散濃縮液を、純水でA g濃度20%に希釈した。この銀微粒子コロイド分散濃縮液（A g：20%）を、アプリケーター（ギャップ： $5\mu\text{m}$ ）により、室温のガラス基板（厚さ 3mm のソーダライムガラス）上に印刷塗布し、乾燥した後、大気中にて 115°C で60分間加熱処理した。得られた銀導電膜は、膜厚が $0.16\mu\text{m}$ であり、表面抵抗値は $2.2\Omega/\square$ であった。

【0036】

[実施例3]

実施例2と同じ銀微粒子コロイド分散濃縮液（A g：20%）を、アプリケーター（ギャップ： $5\mu\text{m}$ ）により、室温のガラス基板（厚さ 3mm のソーダライムガラス）上に印刷・塗布し、乾燥した後、大気中にて 95°C で120分間加熱処理した。得られた銀導電膜は、膜厚が $0.16\mu\text{m}$ であり、表面抵抗値は 3.6

Ω/\square であった。

【0037】

上記した実施例の結果から、以下のことが確認されされる。まず、本発明の銀微粒子コロイド分散濃縮液は、湿式反応と限外濾過という非常に簡単な方法で得られているため、極めて安価に製造することが可能である。また、この銀微粒子コロイド分散濃縮液を用いることにより、印刷・塗布し且つ乾燥した膜を95～160℃という低温で加熱処理した場合でも、低抵抗の導電膜を得ることができる。このことは、銀微粒子コロイド分散濃縮液中の銀微粒子の分散安定性が高く、銀微粒子が細密に充填していること、並びに分散剤その他の不純物量が少ないため、銀微粒子同士の焼結が低温でも進行していることを示している。

【0038】

【比較例1】

ガス中蒸発法を用い、銀を減圧下のガス中で蒸発・凝縮させ、分散剤を含んだ溶剤中に回収することにより、銀微粒子コロイド分散ペースト（Ag：20%）を製造した。この銀微粒子コロイド分散ペーストを用いた以外は実施例1と同様にして、銀導電膜を形成した。得られた導電膜の表面抵抗値は $1\text{M}\Omega/\square$ 以上であった。

【0039】

【発明の効果】

本発明によれば、従来の銀微粒子コロイド分散ペーストの製造方法に比べて簡単で且つ生産性に優れた方法により、極めて安価であり、分散安定性に優れ、印刷又は塗布後の加熱処理温度が低い場合でも、高い導電性が得られる銀微粒子コロイド分散濃縮液を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 極めて安価であり、分散安定性に優れ、印刷又は塗布後の加熱処理温度が低い場合でも高い導電性が得られる銀微粒子コロイド分散濃縮液、及び簡単で且つ生産性に優れた銀微粒子コロイド分散濃縮液の製造方法を提供する。

【解決手段】 硫酸鉄(II)水溶液とクエン酸ナトリウム水溶液の混合液に、硝酸銀水溶液を反応させて銀微粒子凝集体を生成させ、濾過して銀微粒子凝集体のケーキとし、このケーキに純水を加えて純水中に平均粒径1～30nmの銀微粒子が分散した銀微粒子コロイド分散液を得た後、この銀微粒子コロイド分散液を濃縮・洗浄して銀微粒子濃度10～70重量%とする。銀微粒子コロイド分散濃縮液から銀微粒子を除去した溶媒部分の電気伝導度を、 $200\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下とすることが好ましい。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 2 3 0 6 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 8 3 3 0 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区新橋 5 丁目 1 1 番 3 号

氏 名

住友金属鉱山株式会社